Über die Einwirkung

von

Monochloracetal auf die Monoalkyläther

der zweiwertigen Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Alfred Teudeloff

aus Osmünde.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0100

Allgemeiner Teil.

Das von Krämer und Spilker[1] im Steinkohlentheer entdeckte Cumaron ist schon wiederholt der Gegenstand eingehender Forschungen gewesen.

Synthetisch wurde es zuerst von Fittig und Ebert[2] durch Glühen eines Gemisches der Cumarilsäure mit Kalk erhalten. Sie gingen hierbei vom Cumarin aus, indem sie dies nach dem Verfahren von Perkin[3] in das Dibromid überführten und durch Behandlung mit heisser, alkoholischer Kalilauge daraus die Cumarilsäure gewannen. Letztere spaltet sich dabei glatt in Cumaron und Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\CH\end{cases}\!\!>C\,.\,COOH = C_6H_4\begin{cases}O\\CH\end{cases}\!\!>CH + CO_2.$$

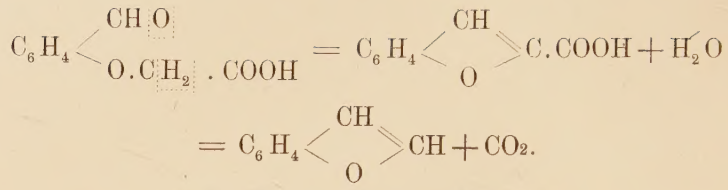
Eine andere synthetische Darstellung ist die von Rössing,[4] welche darin besteht, dass 1 Teil o-Aldehydophenoxyessigsäure mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid und 4—5 Teilen Natriumacetat mehrere Stunden gekocht wurden. Es wirkt dabei das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur als wasserentziehendes Mittel, indem zunächst Cumarilsäure entsteht, die sich dann rasch unter dem Einfluss des siedenden Essigsäureanhydrids in Cumaron und Kohlensäure spaltet.

[1] B. 23, 78.

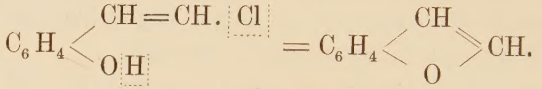
[2] A. 216, 168.

[3] Journ. Chem. Soc. 1870, 360. 1871, 37. Zeitschrift für Chemie 1871, 178.

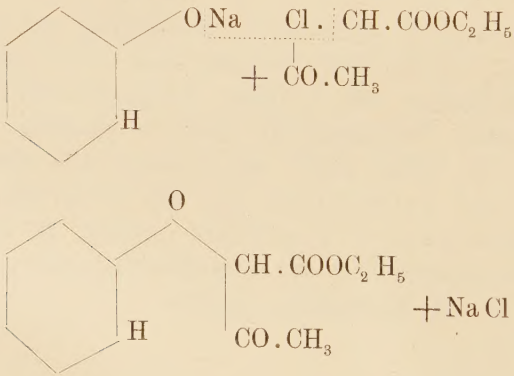
[4] B. 17, 3000.



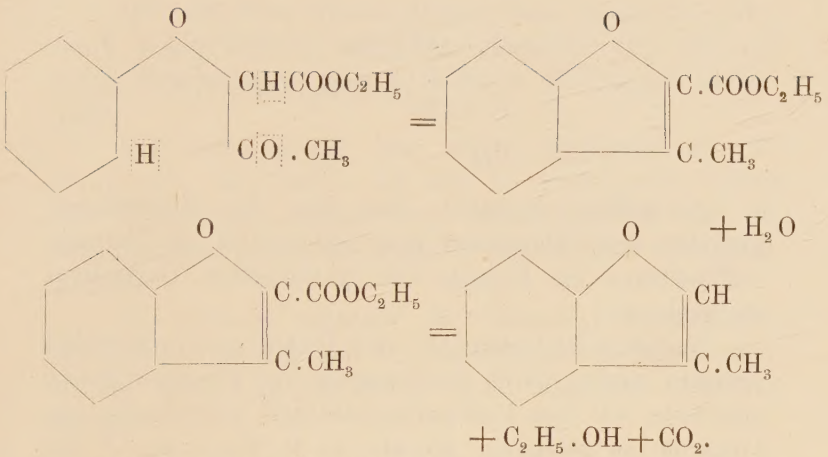
Von Komppa[1] wurde dann weiter das Cumaron durch Erwärmen von o-Oxychlorstyrol mit konz. Natronlauge gewonnen:



Hantzsch[2] endlich gelangte durch Erhitzen der β-Methylcumarilsäure zuerst zu einem Methyl-Cumaron, welches die CH_3-Gruppe im Furan-Ring enthält. Er ging dabei vom Chloracetessigäther aus, liess darauf Phenolnatrium einwirken und erhielt so zunächst Phenoxylacetessigäther. Durch Kondensation wurde dieser in Methylcumarilsäureäther übergeführt und daraus durch Verseifung und Erhitzen mit Calciumoxyd das β-Methylcumaron erhalten. Die Bildung vollzieht sich dabei nach folgenden Gleichungen:

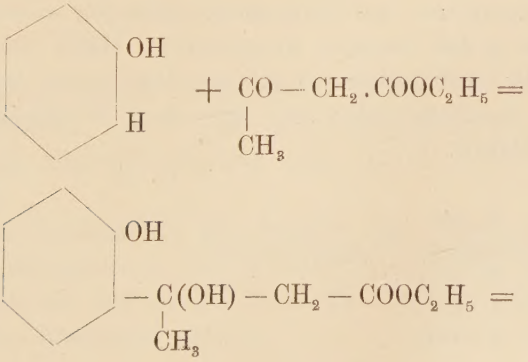


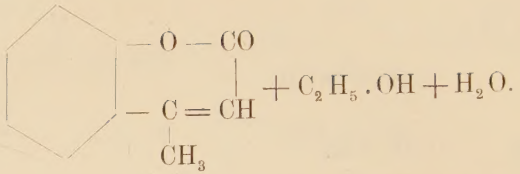
[1] B. 26, 2971.
[2] B. 19, 1294.



$$+ C_2H_5.OH + CO_2.$$

Eine gewisse Ähnlichkeit mit dieser Synthese zeigt die v. Pechmann'sche Cumarinsynthese aus Phenol und Acetessigester, indem nämlich bei beiden der Acetessigester mit der OH-Gruppe des Phenols und der zu dieser in o-Stellung befindlichen CH-Gruppe zusammentritt, jedoch mit dem Unterschiede, dass bei der Cumaronsynthese die Ringbildung durch Vermittelung der CH-Gruppe und der CO-Gruppe des Acetessigesters unter Austritt von Wasser sich vollzieht, während bei der Bildung des Cumarins der Ringschluss durch Vereinigung der OH-Gruppe mit der $COOC_2H_5$-Gruppe unter Austritt von Alkohol vor sich geht.





Neuerdings erwiesen sich nun die Einwirkungsprodukte von Chloraceton resp. Chloracetal auf Natriumverbindungen des Phenols zur synthetischen Darstellung als geeignet.

Nachdem Autenrieth[1] und Pomeranz[2] vergeblich versucht hatten, durch Condensation von Thiophenylacetal einerseits, wie von Phenoxylacetaldehyd andererseits zum Cumaron zu gelangen, glückte es R. Stoermer,[3] das Phenoxylaceton durch Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure zu dem von Hantzsch dargestellten β-Methylcumaron zu condensieren, sowie zusammen mit Gieseke[4] den Phenoxylacetaldehyd und die Acetaläther des α- und β-Naphtols in Cumaron überzuführen. Statt der bisher angewandten Condensationsmittel, wie konz. Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, stellte sich eine 33procentige Lösung von Chlorzink in Eisessig als sehr geeignet heraus, den Ringschluss herbeizuführen.

Mit diesem Condensationsmittel wurden nun von Stoermer, zusammen mit Gieseke, Schmidt und Schröder,[5] eine Reihe von Einwirkungsprodukten des Monochloracetals auf Natriumverbindungen verschiedener Phenole in das Cumaron übergeführt. Dabei zeigte sich, dass die Condensation direkt aus dem Acetal besser und glatter verlaufe, als erst aus dem Zwischenprodukt, dem Aldehyd.

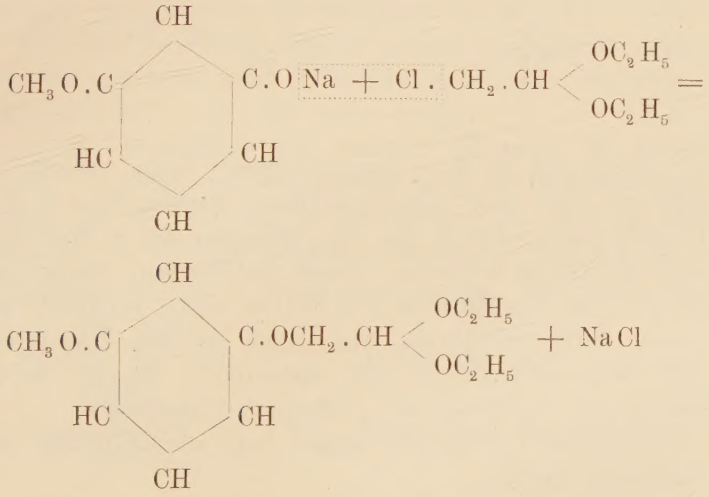
---

[1] B. 24, 159.
[2] Monatshefte f. Chemie 15, 739.
[3] B. 28, 1253.
[4] B. 30, 1700.
[5] B. 30, 1700.

Alle auf diese Weise dargestellten Cumarone bilden stark lichtbrechende, angenehm riechende Öle, die mit konz. Schwefelsäure charakteristische Färbungen hervorrufen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer untersuchte ich nun in vorliegender Arbeit die Einwirkungsprodukte von Monochloracetal auf die Monomethyläther des Resorcins, Brenzcatechins und Hydrochinons.

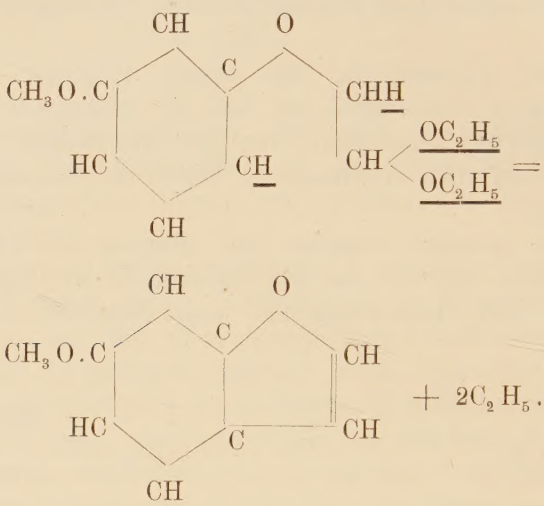
Es wurden zunächst die Methoxyphenoxylacetale dargestellt, die sich aus dem Natriumsalz des Monomethyläthers und Monochloracetal nach folgender Gleichung bilden:



Daraus wurden dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser die Aldehyde gewonnen und zu ihrer Charakterisierung eine Anzahl Derivate dargestellt.

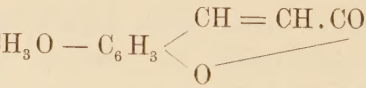
Die Condensation der Acetale zum Cumaron verläuft nun anscheinend bei den methoxylierten Phenolen schwieriger, als bei den methylierten, da man nur immer ganz minimale Ausbeuten erzielt.

Die Bildung des Cumarons aus den Methoxyphenoxylacetalen vollzieht sich nach folgender Gleichung:

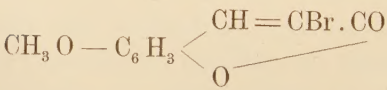


Will und Beck[1] gelangten früher schon einmal zu dem von mir nach obiger Synthese dargestellten 5-Methoxylcumaron, indem sie das Silbersalz der p-Methoxycumarilsäure im Kohlensäurestrom destillierten. Sie gingen dabei vom Umbelliferonmethyläther aus, verwandelten diesen durch Einführung von Brom in den Monobromumbelliferonmethyläther und gewannen daraus durch alkoholische Kalilauge die p-Methoxycumarilsäure.

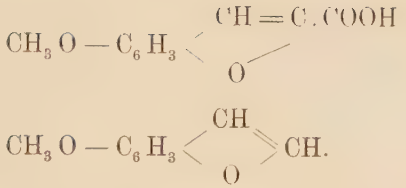
Folgende Gleichungen mögen kurz zur Erklärung des Vorganges dienen:



(1) (2) Umbelliferonmethyläther.



[1] B. 19, 1784.



Auffälliger Weise stimmt nun aber der von Will und Beck angegebene Siedepunkt mit dem von mir gefundenen nicht überein. Erstere fanden ihn nämlich bei 178°—180°, während er nach meinen Beobachtungen bei 232°—233° liegt, also über 50° höher. Es ist nun ziemlich unwahrscheinlich, dass der Eintritt einer Methoxyl-Gruppe an Stelle eines H-Atoms im Molekül den Siedepunkt nur um circa 8° erhöhen sollte, — Cumaron siedet bei 171°—172° — da schon der Ersatz eines H-Atoms im Cumaron durch eine Methylgruppe eine Siedepunktserhöhung von durchschnittlich 20°—30° zur Folge hat.[1]

Auch Vergleiche mit anderen Körpern, in denen analog an Stelle von Wasserstoff eine Methoxyl-Gruppe eingetreten ist, machen die Richtigkeit des von mir gefundenen Siedepunktes wahrscheinlicher, so siedet z. B.

Benzol bei 80°, Anisol dagegen bei 152° (also um 72° höher),

Anilin bei 183,7°, o-Anisidin bei 228° (um 44° höher,

Benzaldehyd bei 179°, Anisaldehyd bei 249° (um 70° höher).

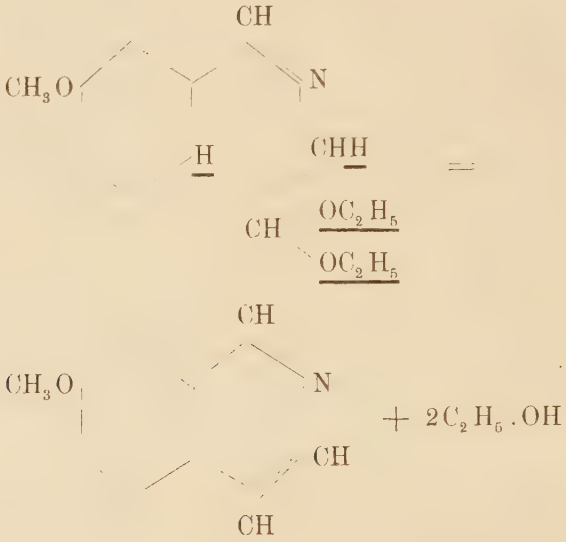
Bei den m-substituirten Phenolen können nun isomere Cumarone entstehen, indem der Ringschluss sich entweder auf den Substituenten zu oder von ihm fort vollzieht.

Meine Annahme, dass bei der Bildung des 5-Methoxylcumarons die Condensation im letzteren Sinne verläuft, möchte ich durch die Analogie mit den von Fritsch[2]

[1] B. 30, 1710.

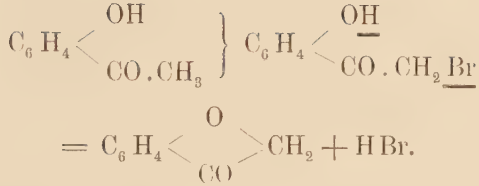
[2] A. 286, 1.

dargestellten Isochinolinderivaten begründen. Er macht zunächst aufmerksam auf den condensationsfördernden Einfluss gewisser Substituenten, sofern dieselben eine bestimmte Stellung zu jener Methenyl-Gruppe einnehmen, deren H-Atom bei der Ringbildung abgespalten werden soll und beweist, dass z. B. bei der Kondensation der m-Oxy- und m-Oxalkylbenzalacetalamine das in p-Stellung zur Oxy- bez. Oxalkyl-Gruppe befindliche H-Atom abgespalten wird.

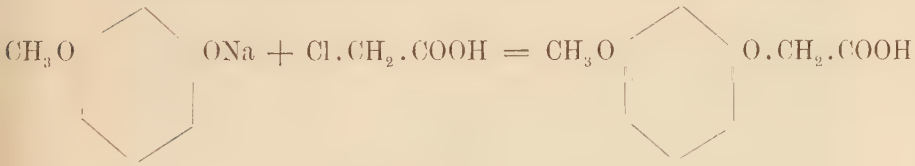


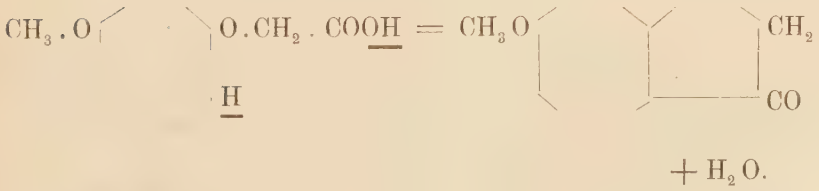
Schliesslich sei noch kurz eine Synthese eines Ketocumaronderivates erwähnt, welches zuerst von Friedländer und Neudörfer[1] dargestellt wurde. Diese gingen dabei vom o-Oxyacetophenon aus, bromierten dies in der Seitenkette und spalteten nun durch Kochen mit Kreide und Wasser Bromwasserstoff ab. Der erhaltene Körper stellt ein inneres Anhydrid des o-Oxyacetophenonalkohols dar und wurde von ihnen als Ketocumaran bezeichnet.

[1] B. 30. 1077.



Bald darauf fand Stoermer,[1] dass man zu demselben Körper gelange, wenn man Phenoxylessigsäure unter geeigneten Bedingungen der Condensation unterwirft. Nach diesem Verfahren wurde nun von mir ein Methoxyketocumaran dargestellt, indem ich vom Monomethylresorcinäther ausging, daraus durch Aufkochen mit Natronlauge und Monochloressigsäure die Methoxyphenoxylessigsäure gewann und diese mit Phosphorpentoxyd — unter Zusatz wasserfreien Benzols — der Condensation unterwarf. Es gehen dabei folgende Gleichungen vor sich:





[1] B. 30. 1712.

Experimenteller Teil.

Mono- und Diacetalylresorcin.

Um zu dem Monoacetalylresorcin

$$OH.C_6H_4.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$$

zu gelangen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Je 1 Molekül Natriumalkoholat, Monochloracetal und Resorcin wurden im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 165° — 170° erhitzt. Es gelang mir jedoch nie, den gewünschten Körper in grösseren Mengen zu erhalten, da sich bei der Reaktion hauptsächlich Diacetalylresorcin bildete und grosse Mengen unverändertes Resorcin zurückblieben. Auch längeres Erhitzen oder andere Gewichtsverhältnisse gaben kein besseres Resultat.

Das nebenbei gebildete Diacetalylresorcin

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OCH_2.CH(OC_2H_5)_2\\OCH_2.CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

wurde in der Weise isoliert, dass der Röhreninhalt nach dem Erhitzen in Wasser gegossen, dann angesäuert und ausgeäthert wurde. Der ätherische Auszug wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt, um nicht in Reaktion getretenes Resorcin und vielleicht gebildetes Monoacetalylresorcin zu entfernen. Im überstehenden Äther konnte also nun nur noch das verlangte Diacetalylresorcin und etwas Chloracetal vorhanden sein, welche beide nach dem Verdunsten des Äthers leicht durch Destillation von einander getrennt werden konnten.

Bei der im Vakuum vorgenommenen Destillation ging die Hauptmenge der Flüssigkeit bei einem Druck von 22 mm zwischen 220 ° — 224 ° über.

Eine Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,1650 g Substanz lieferte 0,3782 g CO_2 und 0,1357 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15 %	C = 62,51 %
H = 8,77 %	H = 9,13 %.

Ich ging daher über zur Einwirkung von Chloracetal auf Resorcinmonomethyläther, um so nur eine freie OH-Gruppe in Reaktion treten lassen zu können. Dabei bot sich mir allerdings zunächst die grosse Schwierigkeit, den Monomethylresorcinäther in grösseren Mengen zu beschaffen. Denn sowohl nach den Angaben von Tiemann und Parrisius[1], als auch nach denen von Habermann[2] und denen von Wallach und Wüsten[3] erhält man nur verhältnismässig sehr geringe Ausbeute, da sich nebenbei Dimethylresorcinäther bildet und der Monoäther selbst sehr schwer vom Resorcin rein zu trennen ist. Zu grossem Danke war ich daher der Fabrik von E. Merck, Darmstadt, verpflichtet, als ich von dort auf meine Anfrage den erwünschten Monomethylresorcinäther sehr billig und rein geliefert bekam.

Monomethylacetalylresorcin.

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3\\O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

In einem grossen Rundkolben wurden zunächst 23 g in Scheiben geschnittenes Natrium in absolutem Alkohol aufgelöst. Zu dem so entstandenen Natriumalkoholat wurden dann 124 g Monomethylresorcinäther und 152,5 g

[1] B. 13. 2362.
[2] B. 10. 868.
[3] B. 16. 151.

Monochloracetal hinzugegeben. Die Mischung, welche eine schöne rote Farbe annahm, wurde dann in Glasröhren eingeschlossen und 15—20 Stunden auf circa 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war die vorher rote, trübe Flüssigkeit klar und nur noch schwach hellgelb gefärbt. Auf dem Boden der Röhre hatte sich ein schmutzig-weisser Niederschlag abgesetzt, der von dem ausgeschiedenen Chlornatrium herrührte. Der gewünschte neue Körper blieb einstweilen in überschüssigem Alkohol gelöst. Es wurde nun der ganze Röhreninhalt in Wasser gegossen, worin sich das Chlornatrium alsbald löste, das gebildete Monomethylacetalylresorcin und das überschüssige Chloracetal dagegen als Öltröpfchen sich abschieden. Nachdem zu der ohnehin noch alkalischen Flüssigkeit etwas konz. Natronlauge gegossen war, um den nicht in Reaktion getretenen Monomethyläther in Lösung zu behalten, wurde das auf dem Boden des Scheidetrichters abgeschiedene schwere Öl zunächst abgelassen und dann die übrige Flüssigkeit mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben wurde der dickflüssige, gelbe Rückstand über Chlorcalcium getrocknet und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Da der neue Körper sich dabei unter gewöhnlichem Druck etwas zersetzte, so wurde die weitere Destillation im Vakuum ausgeführt, und es zeigte sich bei 15 mm Druck ein konstanter Siedepunkt von 170°—172°.

Man erhält so das Monomethylacetalylresorcin als eine farblose, ölige Flüssigkeit, die sich in Alkohol und Äther leicht löst, in Wasser ist sie unlöslich.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

1) 0,1728 g Substanz lieferten 0,4118 g CO_2 und 0,1342 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65 %	C = 64,91 %
H = 8,33 %	H = 8,63 %.

2) 0,1635 g Substanz = 0,3930 g CO_2 und 0,1286 g H_2O.

Gefunden:
C = 65,55 %
H = 8,73 %.

m-Methoxyphenoxacetaldehyd.

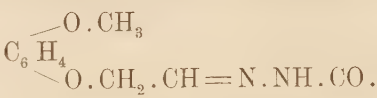
$C_6H_4<^{O.CH_3}_{O.CH_2.CHO}$ oder $C_6H_4<^{O.CH_3}_{O.CH_2.CH(OH)_2}$

10 g Acetal wurden mit 100 g Wasser und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das anfangs auf der Oberfläche des Wassers ausgebreitete Öl wurde allmählich dicker und erstarrte beim Erkalten zu einer erst zähen, dann ganz festen porösen Masse. Es gelang nun auf keine Weise, hieraus den gebildeten Aldehyd in analysenreinem Zustande zu gewinnen. Verschiedene Versuche, durch längeres oder kürzeres Kochen oder andere Concentration der Schwefelsäure, gaben immer wieder dasselbe Resultat. Der gelbe, feste Rückstand löste sich nur schwer in Alkohol und Äther und schied sich daraus nach dem Verdunsten des Lösungsmittels oder auf Zusatz von Wasser immer wieder als harzige Masse ab.

Nach stundenlangem Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit erhielt ich nur einmal anscheinend die Doppelverbindung, die, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen, durch Alkali zersetzt wurde und einen weissen flockigen Niederschlag hinterliess. Merkwürdiger Weise stellte sich aber heraus, dass dies der gewünschte Aldehyd auch nicht sei, da verschiedene Verbrennungen nicht stimmende Analysen ergaben. Da der Körper sich in keinem Lösungsmittel — wie Alkohol, Äther, Chloroform etc. — wieder auflöste, was sonst diese Aldehyde leicht thun, so konnte er auch durch eventuelles Umkrystallisieren nicht gereinigt werden.

Dass aber bei der Verseifung des Monomethylacetalylresorcins thatsächlich Aldehyd gebildet worden war, zeigte erstens die starke Reduktion der Flüssigkeit durch ammoniakalische Silberlösung und zweitens die Bildung des Semicarbazons und Thiosemicarbazons.

m - Methoxyphenoxacetaldehydsemicarbazon.



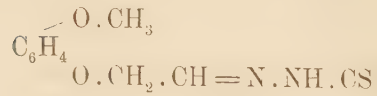
Durch ein Gemisch von Methylacetalylresorcin, Wasser und verdünnter Schwefelsäure (nach den obigen Gewichtsverhältnissen), das nur $^1/_4$ Stunde lang bis zum Sieden erhitzt war, wurde ein Wasserdampfstrom getrieben und das wässrige Destillat direkt mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid versetzt, nachdem vorher eine hinreichende Menge essigsaures Natrium hinzugefügt war. Diese Flüssigkeit wurde dann einige Minuten gekocht. Nach mehreren Stunden schied sich daraus ein weisser, flockiger Niederschlag ab. Derselbe wurde abfiltriert und nochmals aus verdünntem Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen weissen, blättrigen Krystalle schmolzen bei 142 ° und lösten sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in heissem Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1129 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14 ° C. und einem Barometerstand von 749 mm 18,60 cm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,83 %	N = 18,91 %.

m - Methoxyphenoxacetaldehyd-Thiosemicarbazon.



Es wurde genau so verfahren wie beim Semicarbazon.

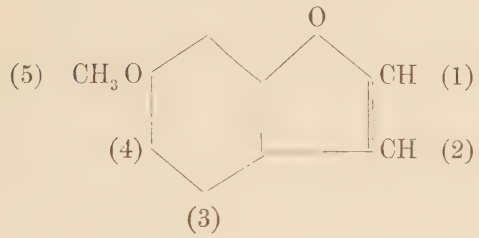
indem das wässrige Destillat mit essigsaurem Natrium und salzsaurem Thiosemicarbazid einige Minuten lang gekocht wurde. Der nach längerem Stehen ausgeschiedene weisse Niederschlag wurde ebenfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt von 148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, jedoch etwas schwerer als das Semicarbazon.

Schwefelbestimmung:

0,1161 g Substanz lieferten 0,1148 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,38 %	S = 13,58 %.

5-Methoxyl-Cumaron.



In einem Kölbchen wurden am Rückflusskühler 15 g Chlorzink in 50 Eisessig aufgelöst und zu der eben siedenden Flüssigkeit 5 g Monomethylacetalylresorcin schnell hinzugefügt. Die Reaktion trat sofort unter heftigem Stossen und Aufschäumen ein, ohne dass man weiter zu erhitzen brauchte. Die vorher klare Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelbraun und schied eine braune, feste Masse aus. Nachdem der Kolbeninhalt etwas abgekühlt war, wurde er gleich in einen Überschuss von konz. Kalilauge gegossen und durch die ganze Flüssigkeit ein Wasserdampfstrom getrieben. Es geht dabei das gebildete Cumaron sehr leicht mit den Wasserdämpfen über, die in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Das Destillat wurde dann ausgeäthert, der Äther vorsichtig

verdunstet, — das Cumaron ist auch mit den Ätherdämpfen etwas flüchtig — über Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Ausbeute betrug nur ungefähr 4 % der theoretisch erforderlichen Menge.

Das so erhaltene Cumaron stellt eine bei 232°—233° siedende, schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem, angenehm süsslichem Geruche dar. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Das spezifische Gewicht ist 1,1567 (16° C.) und der Brechungsindex 1,5664 (18° C.).

Aus diesen beiden Zahlen wurde die Molekularrefraktion berechnet nach der Formel:

$$M = \frac{(n^2 - 1)\,P}{(n^2 + 2)\,d}$$

n = Brechungsexponent.
P = Molekulargewicht.
d = spezifisches Gewicht.

Gefunden: M = 41,7612.

Berechnet war dieselbe zu 41,202.

Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure rufen schon geringe Spuren eine schön violette Färbung hervor.

Auf die Differenz des Siedepunktes mit dem von Will und Beck dargestellten gleichen Cumaron ist schon in der Einleitung näher eingegangen.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

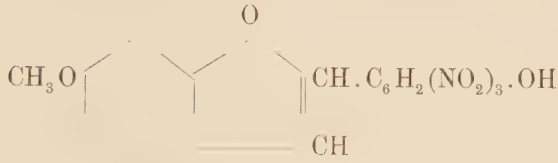
Es lieferten 1) 0,1410 g Substanz = 0,3793 g CO_2 und 0,0758 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	C = 73,36 %
H = 5,4 %	H = 5,97 %.

2) 0,1120 g Substanz = 0,2990 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.

Gefunden:
C = 72,80 %
H = 5,98 %.

5-Methoxyl-Cumaron-Pikrat.



Genau abgewogene molekulare Mengen des Cumarons und der Pikrinsäure wurden vorsichtig unter gelindem Erwärmen in einem kleinen Porzellantiegel zusammen geschmolzen. Beim Erkalten erstarrte dann das Ganze zu einer schön ziegelroten, festen Masse. Diese wurde in Alkohol leicht gelöst und dann Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Es schied sich dabei anfangs das Pikrat in kleinen, dunklen Öltröpfchen ab, die aber bald erstarrten und schliesslich eine Ausscheidung von kleinen gelben Nädelchen durch die ganze Flüssigkeit bewirkten. Nachdem die Mutterlauge abgesaugt und vorsichtig noch einmal mit Wasser nachgewaschen war, wurden die Krystalle schnell auf einer Thonplatte getrocknet. Sie zeigten dann einen Schmelzpunkt von 64° — 65°.

Das Pikrat war verhältnismässig sehr beständig und konnte im verschlossenen Glasröhrchen lange Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Stickstoffbestimmung:

0,1049 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstande von 765 mm 9,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,26 %	N = 10,51 %.

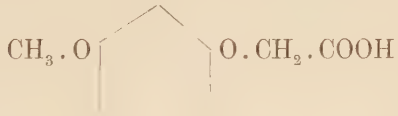
Untersuchung der festen Nebenprodukte bei der Cumaron-Darstellung.

Veranlasst durch die zu mangelhafte Ausbeute von Cumaron bei der Condensierung des Monomethylacetalylresorcins mit Chlorzink und Eisessig, versuchte ich diese ausserdem mit entwässerter, schmelzender Oxalsäure. Es tritt dabei auch Ringschluss ein, aber die Ausbeute an Cumaron war noch geringer, als nach der ersten Methode. Da sich auch hier wieder eine Menge fester Nebenprodukte bildete, die anscheinend die schlechte Ausbeute an Cumaron verschuldeten, so untersuchte ich diese etwas näher. Und zwar lag die Annahme nahe, dass die festen Produkte polymerisiertes Cumaron sein könnten, woraus man vielleicht durch Erhitzen wieder das Monomere erhalten könne. Es wurde also zunächst eine grössere Menge des festen Produkts, sowohl des mit Chlorzink und Eisessig, wie des mit entwässerter, schmelzender Oxalsäure dargestellten, mit konz. Natronlauge ausgekocht und mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt so eine bräunliche, schlackige Masse, die, nachdem sie gut getrocknet und pulverisiert war, in kleinen Portionen im Destillierkölbchen der trockenen Destillation unterworfen wurde. Es ging dabei zunächst der Hauptsache nach Wasser, dann aber auch langsam eine braune, ölige Flüssigkeit über, während die Hauptmasse im Kölbchen als schwarzer, kohliger Rückstand zurückblieb. Das wässrig-ölige Destillat wurde dann mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgeäthert und destilliert. Aber es stimmte weder der Siedepunkt noch auch die Analyse auf das zuerst gewonnene Cumaron. Auch ergab sich bei der Behandlung des neuen Produkts mit Natronlauge, dass der weitaus grösste Teil darin löslich war und nur eine sehr geringe Menge ungelöst zurückblieb. Bei dem Versuche, ein Pikrat darzustellen, erhielt ich nur immer wieder Pikrinsäure zurück, und erst als ich einmal die ganze wässrige Flüssigkeit

bei gewöhnlicher Temperatur langsam hatte verdunsten lassen, zeigten sich zwischen den hellgelben Schuppen der Pikrinsäure auch einige Büschelchen rotbrauner Nädelchen, die ungefähr den Schmelzpunkt des zuerst erhaltenen Pikrats zeigten.

Alle diese Beobachtungen machen aber die Annahme wahrscheinlich, dass der grösste Teil der entstehenden, festen Nebenprodukte bei der Cumaroncondensation polymerisiertes Cumaron ist, das beim Erhitzen für sich vielleicht zerfällt in das monomere Cumaron, das ursprüngliche Phenol, Wasser und Kohlenstoff.

Methoxylphenoxylessigsäure.



Zur Darstellung bringt man 124 g Monomethylresorcinäther in eine Schale und löst darin unter Zusatz von wenig Wasser 80 g festes Ätznatron auf. Zu der heissen Lösung fügt man alsdann — auch in möglichst wenig Wasser gelöst — 94,5 g Monochloressigsäure hinzu. Es tritt sofort die Reaktion unter lebhaftem Aufschäumen ein. Nachdem man dann die Lösung noch einige Zeit erhitzt hat, lässt man erkalten, und es scheidet sich allmählich das Natriumsalz der Säure als dicker, schmutzig-gelber Krystallbrei ab. Diesen löst man nun in Wasser und fällt die freie Säure mit überschüssiger Salzsäure aus. Sie scheidet sich dabei zunächst in kleinen, gelben Öltröpfchen ab, die beim längeren Stehen krystallinisch werden. Auch fällt allmählich noch ein gelblich-weisser Niederschlag aus der Mutterlauge aus. Es ist ratsam, das Natriumsalz in kaltem und nicht in warmem Wasser zu lösen, da sonst immer mehr der Säure

ölig ausfällt. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser erhält man dann die Säure als fast ganz weisse, kleine Kryställchen, die bei 118 ° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, etwas schwerer in heissem Wasser, zum Teil auch in kaltem.

Die Verbrennung lieferte aus 0,1462 g Substanz = 0,3970 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,34 %	C = 59,13 %
H = 5,49 %	H = 5,67 %.

Die Bildung der Säure verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3O.C_6H_4.OH + Cl.CH_2.COOH + 2NaOH = CH_3O.C_6H_4.O.CH_2.COONa + NaCl + 2H.OH.$$

Zu ihrer Charakterisierung wurden folgende Salze dargestellt:

Natriumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_2.COONa\end{cases} + 3H_2O$$

Eine Lösung von Natriumcarbonat wurde solange mit kleinen Mengen der freien Säure versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagierte. Durch Ausäthern wurde sodann zunächst die geringe Menge überschüssiger Säure entfernt und die ausgeätherte Flüssigkeit auf dem Wasserbade langsam eingedampft, worauf sich das gebildete Natriumsalz in langen, balkenähnlichen, gelblich-weissen Krystallen ausschied. Nachdem dieselben nochmals aus Wasser umkrystallisiert waren, ergab die Analyse davon folgende Resultate:

0,2379 g Substanz wurden einige Stunden im Trockenkasten auf 105 ° — 110 ° erhitzt, bis zur bleibenden Gewichtskonstanz. Dabei ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,0503 g Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 20{,}93\ \%$	$H_2O = 21{,}14\ \%$.

0,1654 g Substanz ergaben dann weiter 0,0468 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
$Na = 8{,}91\ \%$	$Na = 9{,}12\ \%$.

Aus der Analyse ergiebt sich, dass das Natriumsalz mit 3 Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

Bariumsalz.

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\ \diagdown O.CH_2.COO\end{matrix}\right)_2Ba + 2H_2O$$

Ein Teil der Säure wurde in heissem Wasser gelöst und dazu fein pulverisiertes Bariumcarbonat in kleinen Portionen zugesetzt, bis auch beim Erwärmen nichts mehr unter Aufbrausen gelöst wurde. Das überschüssige Bariumcarbonat wurde dann sorgfältig abfiltriert und das Filtrat, das nun nur das gewünschte Bariumsalz enthalten konnte, auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung schied sich dann das Salz in gelblichen, warzenförmigen Krystallen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ergab die Analyse folgende Resultate:

0,1059 g Substanz wurden einige Stunden im Trockenschrank auf 105° — 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Es ergab sich dabei ein Gewichtsverlust von 0,0068 g Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}73\ \%$	$H_2O = 6{,}42\ \%$.

Weiter lieferten 0,1059 g Substanz = 0,046 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 25{,}60\ \%$	$Ba = 25{,}49\ \%$.

Das Bariumsalz krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Kupfersalz.

Ein in heissem Wasser gelöster Teil Säure wurde bis zur noch schwach sauren Reaktion mit Soda neutralisiert und dann eine Lösung von Kupfersulfat bis zur bleibenden Blaufärbung zugesetzt, worauf das gewünschte Kupfersalz in schönen blauen, körnigen Krystallen langsam ausfiel. Eine vorherige Abstumpfung mittels Soda ist notwendig, da die sonst beim Zusatz von Kupfersulfat frei werdende Schwefelsäure die Fällung des Salzes verhindert. Die Krystalle wurden nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert; in kaltem sind sie nur wenig löslich, während die beiden ersteren Salze äusserst leicht sich darin lösten. Das Kupfersalz krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser, wie folgende Analyse zeigt:

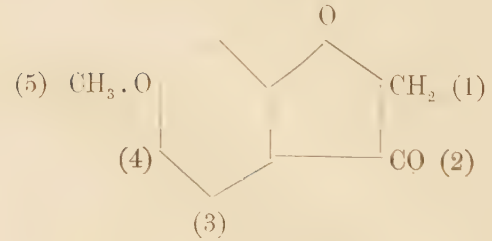
Es ergaben nämlich 0,2592 g Substanz, beim Erhitzen im Trockenschrank auf 105 ° — 110 ° bis zur Gewichtskonstanz, einen Wasserverlust von 0,0202 g.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}80\ \%$	$H_2O = 7{,}79\ \%$.

0,2592 g Substanz gab dann noch 0,0439 g CuO.

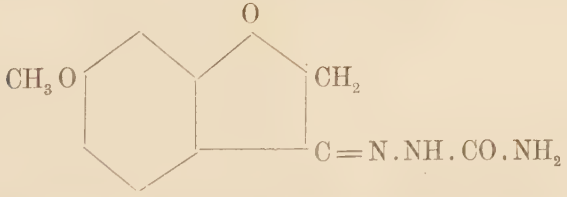
Berechnet:	Gefunden:
$Cu = 13{,}66\ \%$	$Cu = 13{,}50\ \%$.

5-Methoxyl-Cumaranon.



Je 5 g der gut getrockneten Methoxyphenoxylessigsäure wurden schnell mit 10 g Phosphorpentoxyd innig in einem Erlenmeyer gemischt und mit 15 g wasserfreiem Benzol übergossen. Dies Gemenge wurde dann am Rückflusskühler auf dem heissen Wasserbade ungefähr 3 bis 5 Minuten erwärmt, wobei sich das weisse Reaktionsgemisch schön karminrot färbte. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig etwas Wasser durch den Kühler in das Kölbchen gegossen, damit das nicht in Reaktion getretene Phosphorpentoxyd zersetzt würde. Das das Cumaranon enthaltende Benzol wurde dann erst zunächst abgehoben und die übrige Flüssigkeit noch einmal mit Benzol ausgeschüttelt. Nachdem man das Benzol am besten durch einen Luftstrom hatte verdunsten lassen, wurde das gebildete Cumaranon zur Trennung von der etwa mit gelösten Säure mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Destillat wurde es dann ausgeäthert und blieb nach dem vorsichtigen Verdunsten des Äthers in weissen, sehr angenehm riechenden Nädelchen zurück, die den Schmelzpunkt von 114° — 115° zeigten. Fehling'sche Lösung färbten sie schon in ganz geringen Spuren schön rosarot.

Leider hatte ich nur 25 g der Säure zur Verfügung gehabt und reichte das daraus gewonnene Cumaranon zu einer Verbrennung nicht aus. Ich löste es daher in wenig Alkohol, setzte essigsaures Natrium hinzu und kochte diese Flüssigkeit einige Zeit mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid, um so **das Semicarbazon des 5-Methoxylcumaranons** zu erhalten und als solches zu analysieren.



Nach längerem Stehen fiel dies auch als feinpulveriger,

gelber Niederschlag aus, der nochmals in Alkohol gelöst wurde und sich dann auf Zusatz von Wasser fein krystallinisch abschied. Auch hier hinterblieb nach dem Abfiltrieren und Trocknen nur 0,0111 g, die aber doch verbrannt wurden und 1,75 ccm Stickstoff ergaben, bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 19 ° C.

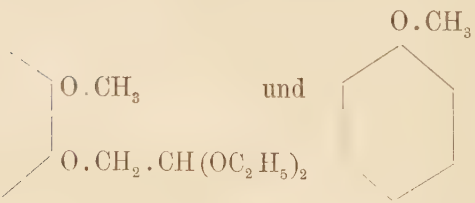
Berechnet:	Gefunden:
N = 19,00 %	N = 17,88 %.

Der Schmelzpunkt lag bei 190 °.

Dass der zuerst erhaltene Körper das gewünschte Cumaranon gewesen ist, ist wohl somit sicher nachgewiesen:

1. Durch den charakteristischen süsslichen Geruch,
2. charakteristische rosa Färbung von Fehling'scher Lösung und
3. durch Bildung einer stickstoffhaltigen Verbindung beim Kochen mit salzsaurem Semicarbazid, deren Schmelzpunkt und Verbrennung keinen Zweifel aufkommen lassen, dass es nicht das entsprechende Semicarbazon des 5-Methoxylcumaranons gewesen ist.

Monomethylacetalyl-brenzcatechin und -Hydrochinon.



Beide Acetale wurden dargestellt wie schon näher beim Resorcin beschrieben wurde. Das dazu nötige Guajakol bezog ich in reinem, krystallinischem Zustande

von E. Merck, Darmstadt, während ich mir den Monomethylhydrochinonäther selbst darstellen musste. Ich versuchte dies zunächst nach der Patentschrift von E. Merck, wonach es aus dem leichter zu beschaffenden Dimethylhydrochinonäther durch Abspaltung der einen Methyl-Gruppe mittelst Aluminiumchlorid gewonnen wird.

Da ich jedoch nach diesem Verfahren nur geringe Ausbeuten erzielte, so benutzte ich im Folgenden eine Vorschrift von Mühlhäuser[1] zur Darstellung des Dimethylhydrochinonäthers, um mir danach den Monomethyläther darzustellen, indem ich nur die anzuwendenden Mengen entsprechend umrechnete und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlichem Druck am langen Rückflusskühler 4 bis 6 Stunden zum Sieden erhitzte. Der nebenbei sich mitbildende Dimethyläther wurde nach dem obigen Verfahren von E. Merck alsdann auch zu Monomethyläther verarbeitet.

Beide Acetale sind, wie das erstere, farblose, ölige Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die sich beim Stehen an der Luft allmählich etwas gelb färben. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei gewöhlichem Druck lassen sie sich nur unter teilweiser Zersetzung destillieren.

Das Ortho-Acetal siedet im Vakuum bei 163 ° unter einem Druck von 11 mm.

Die Verbrennung lieferte aus 0,1230 g Substanz = 0,2945 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,00 %	C = 65,29 %
H = 8,33 %	H = 8,53 %.

Das Para-Acetal zeigt einen Siedepunkt von 192 ° — 194 ° bei 38 mm Druck.

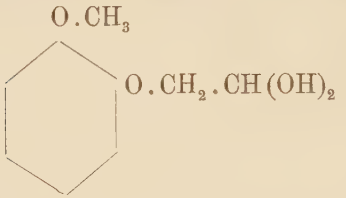
Die Verbrennung ergab aus 0,1762 g Substanz = 0,4200 g CO_2 und 0,1312 g H_2O.

[1] A. 207. 252.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,00 %	C = 65,00 %
H = 8,33 %	H = 8,27 %.

Die Ausbeute bei allen 3 Acetalen betrug 65—70 % der theoretisch erforderlichen Menge.

o-Methoxyphenoxacetaldehydhydrat. (Guajacoxacetaldehydhydrat.)



5 g o-Acetal, 50 g Wasser und 5 — 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure wurden ungefähr 1 Stunde lang in einem kleinen Rundkolben am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Schon nach $^1/_4$ Stunde wird die Flüssigkeit etwas trübe und nach Verlauf einer Stunde ist das vorher als Tröpfchen im Wasser herumschwimmende Öl vollständig verschwunden, während die ganze Flüssigkeit eine milchigtrübe Beschaffenheit angenommen hat. Der ganze Kolbeninhalt wurde nun in eine flache Schale gegossen und diese in Eiswasser gestellt. Bald schieden sich am Boden der Schale kleine, wasserhelle Nadeln ab, die beim längeren Stehen in grossen Mengen zunahmen. Nach ungefähr 12 Stunden wurde dann die überstehende Flüssigkeit an der Saugpumpe abfiltriert und der Niederschlag noch mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so den Aldehyd in wasserhellen Nädelchen, die — besonders im feuchten Zustande — einen angenehmen Geruch besitzen und bei 61 ° schmelzen.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,1615 g Substanz lieferten 0,3490 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,69 %	C = 58,93 %
H = 6,52 %	H = 6,5 %.

o-Methoxyphenoxacetaldehydsemicarbazon.

$CH_3 . O — C_6 H_4 — O . CH_2 . CH = N . NH . CO . NH_2$.

Etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Semicarbazid wurde in Wasser gelöst, mit einem Überschuss von essigsaurem Natrium versetzt und zu der in heissem Wasser gelösten, erforderlichen Menge Aldehyd gegossen. Diese Flüssigkeit wurde einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wonach sich beim Erkalten ein weisser, flockiger Niederschlag ausschied, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen ausfiel, die bei 150 ° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1193 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16 ° und einem Barometerstand von 755 mm 19 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,83 %	N = 18,24 %.

Das Thiosemicarbazon.

$CH_3 . O — C_6 H_4 — O . CH_2 . CH = N . NH . CS . NH_2$.

Statt des salzsauren Semicarbazids wurde jetzt das salzsaure Thiosemicarbazid angewandt. Man kocht hier besser nur ganz kurze Zeit, da die Bildung anscheinend sofort verläuft und beim längeren Erhitzen leicht Abscheidung von Schwefel stattfindet. Der beim Erkalten in weissen Flocken ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man bekommt es so in kleinen, weissen Nädelchen, die aber nie so rein weiss erhalten werden konnten, wie vom Semicarbazon, sondern immer etwas grau gefärbt waren.

Der Schmelzpunkt liegt bei 112 ° — 113 °.

Die Analyse ergab aus 0,1023 g Substanz = 0,0980 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,38 %	S = 13,14 %.

o-Methoxyphenoxacetaldoxim.

$CH_3.O-C_6H_4-O.CH_2.CH=N.OH.$

Etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin wird in Wasser gelöst, mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert und zu der in heissem Wasser gelösten Menge Aldehyd gebracht. Nach kurzem Aufkochen lässt man die Flüssigkeit erkalten, und in einiger Zeit scheidet sich das gebildete Oxim krystallinisch ab. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser wurde es rein erhalten und bildete so weisse, filzige Nädelchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106 ° — 107 °.

Stickstoffbestimmung:

0,1066 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14 ° und einem Barometerstand von 758 mm 7,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,73 %	N = 7,85 %.

o-Methoxyphenoxacetaldehydhydrazon.

$CH_3.O-C_6H_4-O.CH_2.CH=N.NH.C_6H_5.$

Eine berechnete Menge Aldehyd wird in heissem Wasser gelöst, mit einem Überschuss von Natriumacetat-Lösung versetzt und dann mit nur wenig mehr als der erforderlichen Menge salzsauren Phenylhydrazins zusammengebracht. Es ist dabei ratsam, ehe man die Lösung des salzsauren Phenylhydrazins hinzubringt, erst die Aldehydlösung mit etwas Alkohol zu versetzen, da sonst das gebildete Hydrazon leicht verschmiert. Man erwärmt nun die Lösung bis zum Aufkochen. Es scheidet sich alsdann

beim Erkalten ein amorpher, flockiger, gelber Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in schönen rötlich-gelben Nädelchen krystallisiert, die bei 111 ° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1015 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 13 ° und einem Barometerstand von 758 mm 9,6 ccm Stickstoff.

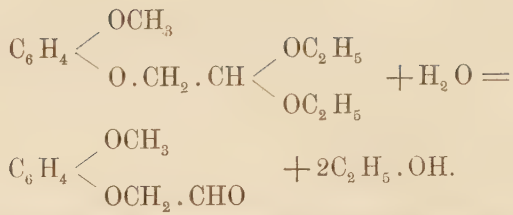
Berechnet:	Gefunden:
N = 10,93 %	N = 11,04 %.

p-Methoxyphenoxacetaldehydhydrat.

$O.CH_2.CH(OH)_2$.

Bei der Darstellung wurde so verfahren, wie beim vorigen Aldehyd, nur hat man die Flüssigkeit etwas länger, ungefähr 2 Stunden, am Rückflusskühler zu kochen. Es blieben dann gewöhnlich noch einige Öltröpfchen ungelöst zurück, die aber auch beim Abkühlen mit krystallinisch erstarrten. Durch ihre gelbbraune Farbe konnte man sie leicht von den übrigen weissen Krystallen unterscheiden, sodass es keine Schwierigkeiten machte, sie vor dem Absaugen noch zu entfernen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich den Aldehyd in wasserhellen Schüppchen, die nach dem Absaugen und Trocknen auf Thonplatten silberglänzend erschienen. Der Schmelzpunkt lag bei 75 ° — 76 °.

Die Bildung des Aldehyds aus dem Acetal geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Analyse ergab aus 0,1730 g Substanz = 0,3760 g CO_2 und 0,1075 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,69 %	C = 59,27 %
H = 6,52 %	H = 6,84 %.

Beide Aldehyde krystallisieren mit 1 Molekül Wasser; sie sind in Alkohol, Äther, heissem Wasser leicht löslich, schwerer in Benzol und kaltem Wasser und zeigen, besonders in feuchtem Zustande, einen angenehmen Aldehydgeruch. Ammoniakalische Silberlösung wird leicht von ihnen reduziert.

Die Ausbeute betrug 80 % — 85 % der theoretisch erforderlichen Menge.

p-Methoxyphenoxacetaldehydsemicarbazon.

Darstellung wie bei der o-Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 °. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Wasser. Die ortho-Verbindung verhält sich ebenso.

Stickstoffbestimmung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,83 %	N = 18,07 %.

Es ergaben nämlich bei der Verbrennung 0,1473 g Substanz bei einer Temperatur von 11 ° C. und einem Barometerstande von 744 mm = 22,8 ccm Stickstoff.

Das Thiosemicarbazon.

Es schmilzt bei 153 °. Ist wie die ortho-Verbindung leicht löslich in Alkohol und Äther.

Die Analyse ergab aus 0,1293 g Substanz = 0,1250 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,38 %	S = 13,34 %.

p-Methoxyphenoxacetaldehydphenyl-Hydrazon.

Es wurde bei der Darstellung genau so verfahren, wie bei der ortho-Verbindung; wie diese, so löst es sich auch leicht in Alkohol, Äther und heissem Wasser, schwerer in kaltem. Die Krystalle sind ebenfalls schwach gelb gefärbt und zeigen einen Schmelzpunkt von 115 °.

Stickstoffbestimmung:

0,1438 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 18 ° und einem Barometerstand von 757 mm 13,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,93 %	N = 10,89 %.

p-Methoxyphenoxacetaldoxim.

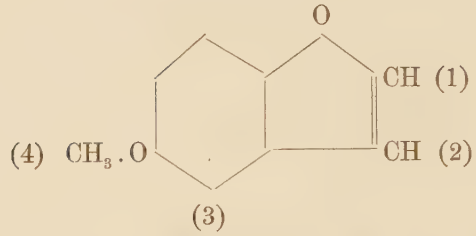
Auch hier verläuft die Darstellung ganz entsprechend der der ortho-Verbindung. Beide lösen sich leicht in Alkohol, Äther und heissem Wasser. Die weissen Krystalle schmelzen bei 119 °.

Stickstoffbestimmung:

0,1523 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 15 ° und einem Barometerstand von 754 mm 10,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,73 %	N = 7,70 %.

4-Methoxyl-Cumaron.



Die Condensation aus dem Monomethylacetalylhydrochinonäther wurde wieder wie beim Resorcinäther mit Chlorzink und Eisessig bewerkstelligt, indem 5 g Acetal in eine siedende Lösung von Chlorzink und Eisessig gegossen wurden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rotbraun und es tritt die Reaktion unter kaum bemerkbarem Aufsieden ein. Beim Abkühlen bildete sich schon ein amorpher Niederschlag, der sich beim Eingiessen in Natronlauge noch vermehrte und nach dem Durchleiten von Wasserdämpfen als zunächst harzige, dann aber ganz feste, schlackige Masse zurückblieb. Das wässrige Destillat enthielt nun in kleinen Öltröpfchen das übergegangene Cumaron. Die Ausbeute war auch hier so gering, dass man es kaum verarbeiten konnte. Aus ungefähr 60 g Acetal, die am besten immer zu je 5 g verarbeitet wurden, erhielt ich kaum $^1/_2$ g Cumaron. Der Siedepunkt liess sich daher auch nicht näher, als zwischen 230 ° — 240 ° bestimmen und auch die Analysen gaben keine ganz befriedigenden Resultate:

1. 0,1158 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3049 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	C = 72,99 %
H = 5,4 %	H = 7,43 %.

2. 0,0877 g Substanz ergaben 0,2267 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.

Gefunden:
C = 71,88 %
H = 7,43 %.

Der erhaltene Körper färbte konz. Schwefelsäure beim Erwärmen gelbbraun, entfärbte Bromwasser und zeigte denselben süsslichen Geruch, wie das 5-Methoxyl-Cumaron. Es kann wohl ziemlich sicher angenommen werden, dass hier das gewünschte Cumaron vorgelegen hat; denn bei der geringen Menge Flüssigkeit ist leicht möglich, dass der Körper durch die Destillation nicht ganz von allen Unreinigkeiten getrennt wurde.

Die Darstellung des 6-Methoxyl-Cumarons aus Monomethylacetalylbrenzcatechin wurde sowohl mit Chlorzink und Eisessig, als auch mit entwässerter, schmelzender Oxalsäure versucht, aber beide Methoden blieben erfolglos. Denn nach Verarbeitung von 5—10 g Acetal sah man in dem mit Wasserdämpfen übergetriebenen Teile auch nicht die geringste Spur kleiner Öltröpfchen. Nur die schwach violette Färbung von konz. Schwefelsäure und die Entfärbung kleiner Mengen Bromwasser deutete auf die Bildung von geringen Spuren Cumaron hin. Eine Untersuchung der festen Nebenprodukte, die sich hier auch reichlich bildeten, wenn das erhitzte Reaktionsgemisch von Chlorzink-Eisessig und Acetal in Natronlauge gegossen wurde, ergab dieselben Resultate, wie beim 5-Methoxyl-Cumaron.

Gelegentlich eines nochmaligen Versuches, den **m-Methoxyphenoxacetaldehyd** zu erhalten, — mit gleichen Gewichtsteilen von Wasser und verdünnter Schwefelsäure — fiel mir auf, dass das Destillat, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben war, einen sehr deutlichen Cumaron-Geruch zeigte. Dies brachte mich zu der Annahme, dass sich auch schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Ringschluss gebildet haben könne und verarbeitete darauf hin 6 g Acetal, indem ich es mit 30 g Wasser und 30 g verdünnter Schwefelsäure in einem kleinen

Kölbchen am Rückflusskühler ungefähr 4 Stunden lang erhitzte. Es wurde alsdann ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit getrieben und die im wässrigen Destillat befindlichen Öltröpfchen ausgeäthert und destilliert. Der Siedepunkt lag zwischen 225° — 227°, also etwas niedriger, als der des mit Chlorzink und Eisessig gewonnenen Cumarons (232° — 233°).

Die Ausbeute betrug $^1/_2$ g aus 6 g angewandten Acetals, gegen 1,25 g aus 50 g Acetal nach der ersteren Methode.

Die Verbrennungen ergaben zwar unter sich übereinstimmende Resultate, doch immer mehr Wasserstoff, als der Formel nach darin enthalten sein musste.

1. 0,1000 g Substanz lieferten 0,2670 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	C = 72,96 %
H = 5,4 %	H = 7,01 %.

2. 0,1371 g Substanz ergaben 0,3668 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

Gefunden:
C = 73,09 %
H = 7,00 %.

Ein gleicher Versuch mit dem ortho-Acetal verlief erfolglos, während das para-Acetal sich ebenso wie meta-Acetal verhielt. Nur war hier die Ausbeute geringer, obgleich statt 4 Stunden 5 — 6 Stunden erhitzt wurde.

Die Verbrennung ergab aus 0,1649 g Substanz = 0,4404 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %	C = 72,85 %
H = 5,4 %	H = 6,46 %.

Auch hier wurde wieder etwas zu viel Wasserstoff gefunden; doch stimmten die Färbungen beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure mit den zuerst gefundenen Cumaronen völlig überein. Ebenso charakteristisch war derselbe süssliche Geruch.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung von Professor Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für die freundliche Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.